第 38 卷第 4 期　　工 程 热 物 理 学 报　　Vol.38, No.4
2017 年 4 月　　JOURNAL OF ENGINEERING THERMOPHYSICS　　Apr., 2017

碱金属凝结特性的实验研究

靳 熹　叶家铭　李 岩　邓 磊　车得福

(西安交通大学动力工程多相流国家重点实验室，西安　710049)

摘　要　生物质在锅炉中燃烧时，碱金属蒸气在高温对流受热面上的凝结是形成积灰层的初始必要条件。本文利用一维沉降炉和凝结采样器，对 KCl、K_2SO_4 及两者混合物的凝结特性进行了实验研究。结果表明 KCl、K_2SO_4 及两者混合物的凝结温度分别为 770、745 和 764°C 左右。利用扫描电镜对不同温度范围的凝结产物表面形貌进行了分析，得到了两种凝结机制："异相凝结 – 部分熔融" 和 "均相成核 – 颗粒沉积"。

关键词　碱金属；生物质；凝结
中图分类号: TK16　　**文献标识码**: A　　**文章编号**: 0253–231X(2017)04–0894–06

Experimental Research on Condensation Characteristics of Alkali Salts

JIN Xi　YE Jia-Ming　LI Yan　DENG Lei　CHE De-Fu

(*State Key Laboratory of Multiphase Flow in Power Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China*)

Abstract　Condensation of alkali salt vapors on superheater surfaces is the necessary and initial condition for the formation of fouling layer in biomass combustion. In this paper, the condensing characteristics of potassium salt vapors (KCl, K_2SO_4 and their mixture) was studied by and one-dimensional furnace and condensation sampler. The results show that the condensation temperatures of KCl, K_2SO_4 and their mixture are 770, 745 and 764°C, respectively. SEM was applied to analyze the microstructure of condensation product from different temperature ranges. Two mechanisms are obtained, heterogeneous condensation-partial melting and homogeneous nucleation-particle deposition.

Key words　alkali metals; biomass; condensation

0 引　言

生物质作为一种可实现 CO_2 零排放的可再生能源，能有效缓解日益严峻的化石能源紧缺与全球变暖问题，近年来受到人们的广泛关注 [1–4]。在我国，小麦秸秆等生物质产量充沛，是很有前景的化石能源替代燃料 [5]。然而由于小麦秸秆等生物质中 K 含量较高，燃烧时会造成锅炉高温对流受热面上严重的积灰、结渣和高温腐蚀问题 [6–9]。国内外学者对这些问题开展了大量的研究，认为相当一部分碱金属在生物质燃烧过程中会析出到气相，随后在锅炉的对流受热面上粘附并形成积灰初始层，捕获烟气中的飞灰颗粒，进而引发积灰、结渣和腐蚀等问题 [10–14]。积灰初始层主要成分是 KCl 和 K_2SO_4[15]，由气态碱金属盐的冷凝和碱金属盐亚微米颗粒的沉积而形成 [16]。

碱金属盐类蒸气在高温对流受热面上的凝结是形成积灰层的初始必要条件 [11,17–20]，因此研究生物质燃烧过程中碱金属的凝结特性具有重要的意义 [21–23]。然而这方面的相关报道报道较少，前人的研究并不充分。本文选用 KCl 和 K_2SO_4 作为研究对象，利用一维沉降炉研究了碱金属蒸气在空气气氛下的凝结特性，考察分析 KCl、K_2SO_4 及两者混合物的凝结温度、凝结物宏观与微观表面形貌，可为生物质锅炉中的高温对流受热面的设计和运行提供参考。

1 实验部分

1.1 样品的选取

根据前人研究的相关结果 [24–26]，生物质锅炉高温对流受热面积灰初始层的主要成分为 KCl 和 K_2SO_4。因此本文选取 KCl 和 K_2SO_4 为实验样品。在进行实验之前，先将两种碱金属盐纯净物破碎、筛

收稿日期: 2016-12-20; **修订日期**: 2017-03-17
基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (No.51406147)
作者简介: 靳 熹 (1991–), 男, 博士研究生, 主要从事生物质积灰结渣研究。　**通信作者**: 邓 磊, 讲师, 博士, Email: leideng@mail.xjtu.edu.cn

分, 选取粒径为 150~250 μm 的样品, 在 105°C 下干燥 24 h。随后取等质量的 KCl 和 K_2SO_4 掺混在一起, 并且搅拌均匀。

1.2 实验系统与方法

碱金属凝结实验系统主要包括配风系统、一维沉降炉、刚玉反应器、凝结采样器、螺旋给料机、温度采集系统等, 如图 1 所示。沉降炉加热段长度为 3400 mm, 最高温度可达 1300°C。实验所用的刚玉反应器内径为 700 mm, 材质为 Al_2O_3(纯度在 99%以上), 长期运行最高温度可达 1400°C。

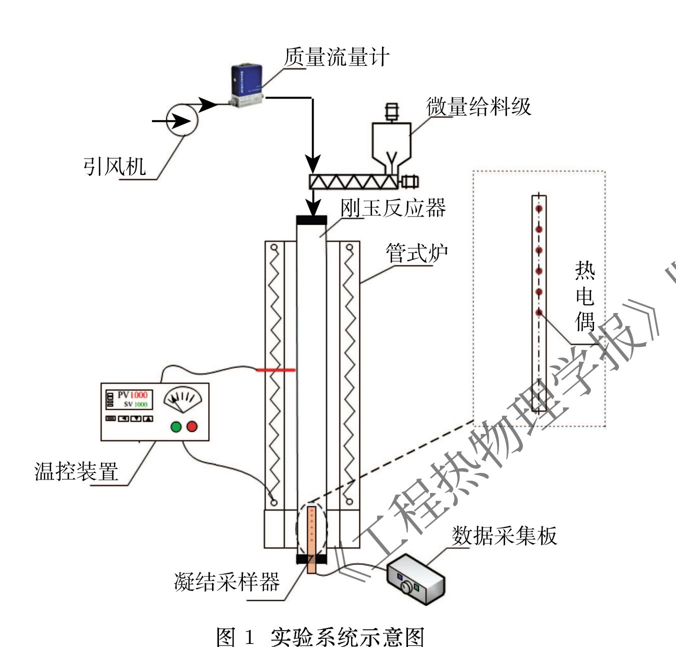


图 1　实验系统示意图

Fig. 1　Schematic diagram of the experimental system

凝结采样器用外径 20 mm 的 310s 不锈钢管 (0Cr25Ni20) 加工而成, 具有良好的耐高温、抗氧化和耐腐蚀特性, 易于拆卸和取样分析, 采样器外壁面上等距点焊了 6 个热电偶, 用来实时监测采样器各处温度。采样器的顶端封闭, 同时采用竖直布置方式, 在实验过程中, 管壁温度随着烟气流程逐渐降低, 并具有较好的线性度。

实验进行时, 首先把管式炉升至 1000°C, 将碱金属样品加入到螺旋给料机中, 将给料速率调整到 1.2 g·min^{-1}, 打开风机并调节质量流量计, 使气量保持在 4 L·min^{-1}, 通过载气携带螺旋给料机所送出的碱金属颗粒进入到刚玉反应器中。气流经过刚玉反应器底部的凝结采样器时, 所携带的碱金属蒸气会在其外壁上的合适温度点处凝结。在实验过程中, 凝结采样器外壁温度从顶端到底部逐渐降低, 温度范围约为 600~950°C, 实验时间为 30 min。经过计算, 反应器内的流动为层流, 且凝结采样器的轴线平行于管内气流流向, 因此可以消除惯性撞击的影响。碱金属主要通过凝结、热泳和扩散三种作用沉积在采样器管壁上。实验结束后, 将管式炉关掉。带其冷却至室温时, 将凝结采样器取出, 对上面的凝结产物进行收集, 并利用 SEM-EDX(JEOL 7800F, Japan) 进行分析。

2 实验结果与讨论

2.1 碱金属的凝结现象

根据实验过程中凝结采样器上 6 个热电偶可以获得采样器外侧壁上沿烟气流程的温度分布。同时观测不同碱金属盐的凝结现象, 得到相应工况下碱金属的凝结温度。表 1 为本文中碱金属凝结实验的工况设置, 三个工况下气流量均保持在 4.0 L·min^{-1}。

表 1　实验工况设置

Table 1　Test conditions

Condition number	Mass fraction of K salts/%	
	KCl	K_2SO_4
1	100	–
2	0	100
3	50	50

图 2(a) 是工况 1(KCl) 实验条件下, 凝结采样器的管壁温度分布和凝结状况。在管壁 90~110 mm 处 (727~770°C), 可以观察到明显的白色晶体簇; 110 mm 往后可以观察到均匀的白色粉末薄层, 且随着管壁温度的降低, 该薄层厚度越来越小。可认为在本文实验条件下, KCl 蒸气的凝结温度约为 770°C, 与其熔点 (776°C) 较为接近。图 2(b) 是工况 2(K_2SO_4) 实验条件下, 凝结采样器的管壁温度分布和凝结状况。可以看出在管壁 110 mm 处开始有明显的白色沉积物。其中, 在 110~130 mm 处 (695~745°C) 凝结产物部分呈现处絮状形态; 在 130~160 mm 处 (622.5~695°C) 的凝结产物为白色粉末薄层。在本文实验条件下, K_2SO_4 蒸气的凝结温度约为 745°C, 远低于 K_2SO_4 的熔点 (1067°C)。由于本文中, 沉降炉温度为 1000°C, 这个温度要低于 K_2SO_4 的熔点, K_2SO_4 在该温度下的挥发性并不显著, 因此在此温度下, 烟气流程中的 K_2SO_4 蒸汽浓度较小, 所以观察到的凝结产物主要是亚微米颗粒或微米级别颗粒的沉积所形成。这也可解释为何同等实验条件下 K_2SO_4 的凝结量要远小于 KCl 的凝结量, 且是以均匀白色粉末的状态沉积在管壁上, 并没有呈现出熔融态。理论上在碱金属沉积采样器的最高温度 (950°C) 处, 烟气中的 K_2SO_4 也应该主要以颗粒形态存在, 但本文中在 745°C 之前的区域却并未观察到

K_2SO_4 的沉积，造成这种现象的主要原因可能是：高温下管壁与烟气之间的温度差较小，因此热泳现象的驱动力不足，使得烟气中几乎没有 K_2SO_4 颗粒沉积在采样器管壁。图 2(c) 是工况 3(KCl：K_2SO_4=1:1) 实验条件下，凝结采样器的管壁温度分布和凝结状况。两种 K 盐混合后，管壁的腐蚀现象要比工况 1 和工况 2 严重。可以看出碱金属蒸气在 95 mm 左右的位置开始出现凝结，此时凝结温度约为 764°C，低于工况 1 中 KCl 的凝结温度，高于工况 2 中 K_2SO_4 的凝结温度。在实际锅炉高温对流受热面区域，烟气温度为 700~900°C，管壁温度为 450~600°C，因此存在的烟气与管壁之间的温度梯度要远大于本实验中烟气与管壁间的温度梯度，所以在实际情况中，燃烧高碱金属含量的生物质燃料时，碱金属的沉积现象要更甚于本实验中所观察到的现象。

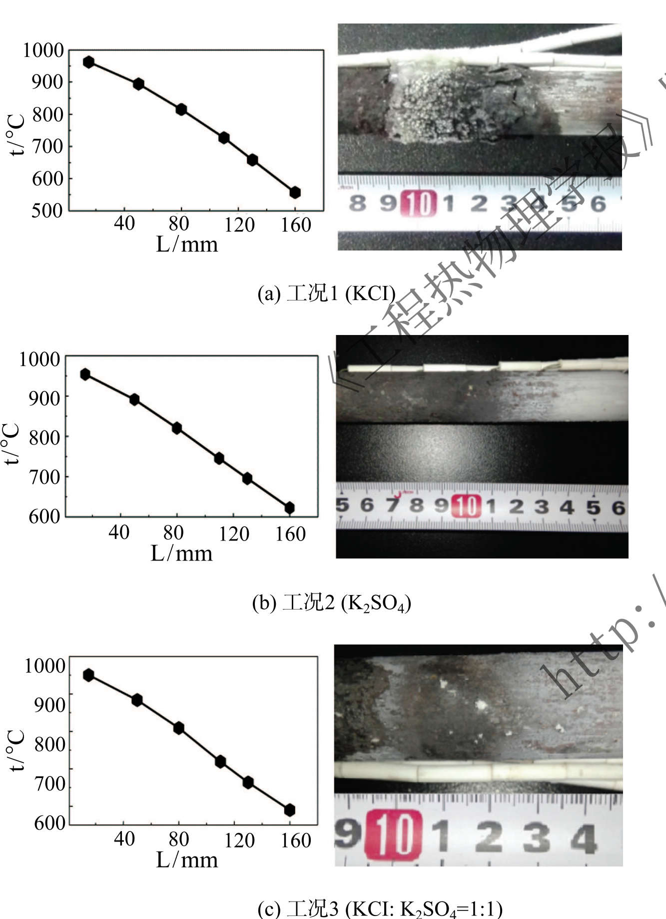


图 2 凝结采样器管壁温度分布与凝结状况

Fig. 2 Temperature distribution and condensation phenomena on the probe surface

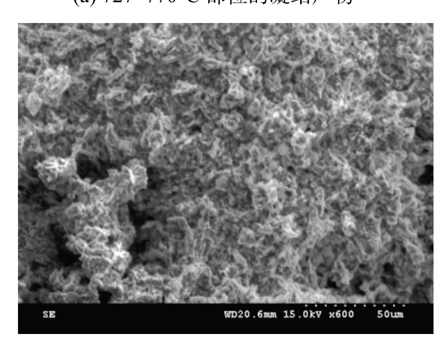
2.2 凝结产物外观形貌

2.2.1 KCl 凝结产物外观形貌

图 3(a) 是 KCl 蒸气在 727~770°C 部位的凝结产物微观形貌图，可以观察到两种结构，呈现熔融状态的底层结构，还有部分大尺寸规则晶体形貌。由于此处温度在 KCl 熔点附近，气态 KCl 在管壁上发生异相凝结，会成部分熔融并逐渐团聚长大，形成呈现熔融状态的底层；烟气中存在一部分均相成核而形成的大颗粒 KCl 扩散到壁面，被壁面的熔融凝结层所捕获，因此可以看到较大尺寸的规则晶体形貌 [27]。由于管壁温度在 KCl 熔点附近，因此 KCl 熔融团聚长大的速率较快，因此在这一段区域所形成的凝结产物较多。综上可将主要凝结机制总结为："异相凝结 – 部分熔融"。图 3(b) 是温度区间为 625~658°C 部位的凝结产物微观形貌图，可以观察到明显的交错短枝状结构，同时有大量的空隙存在。造成这种现象的主要原因是由于该处的气流温度与壁面温度已经低于 KCl 熔点，在气流中的均相成核所形成的 KCl 颗粒 (<10 μm) 会在热泳或扩散的作用下，附着在管壁上。由于温度较低，所形成的凝结层并未处于熔融态，团聚生长能力较差，宏观上表现为较为光滑和均匀的白色薄层。可将凝结机制总结为 "均相成核 – 颗粒沉积"。



(a) 727~770°C 部位的凝结产物



(b) 625~658°C 部位的凝结产物

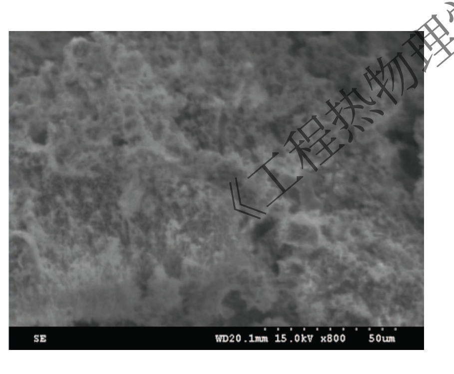
图 3 KCl 凝结产物的微观形貌

Fig. 3 SEM micrograph of condensed KCl

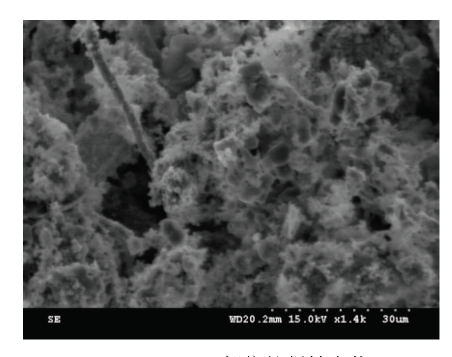
2.2.2 K_2SO_4 凝结产物外观形貌

图 4 为 K_2SO_4 的凝结产物微观形貌图。凝结采样器工作区域的烟气温度 (622~953°C) 始终低于

K_2SO_4 的熔点 (1067°C)。因此所收集到的凝结产物在 SEM 下均没有观察到经历过熔融态的形貌，均表现絮状结构，类似于图 3(c) 中的 KCl 凝结产物的形貌。造成这种现象的主要原因是：该处温度远低于 K_2SO_4 熔点，K_2SO_4 挥发现象不显著，因此烟气流程中 K_2SO_4 气体的浓度较小，更多以 K_2SO_4 亚微米和微米级颗粒形态存在，这些颗粒在热泳和扩散的作用下附着到凝结采样器壁面上，形成了图 4(a) 中所示的凝结产物，并没有像图 3(a) 中的 KCl 凝结产物一样呈现出熔融态结果，而宏观上则表现为图 3(b) 中的均匀白色粉末 [28]。与 695~745°C 部位的凝结产物相比，622~695°C 部位的凝结产物的颗粒尺寸更大且间隙更大，这是由于后一部位的温度更低，烟气中的 K_2SO_4 颗粒会进一步生长，随后扩散到管壁上，因此这一部位的凝结产物拥有更大的尺寸与间隙。然而这种结构不利于 K_2SO_4 颗粒的进一步沉积，所以宏观上来看，温度较低的区域 K_2SO_4 的沉积层明显要薄于高温区域。这与 Nielsen 等 [16] 的凝结试验结果较为一致。



(a) 659~745°C 部位的凝结产物



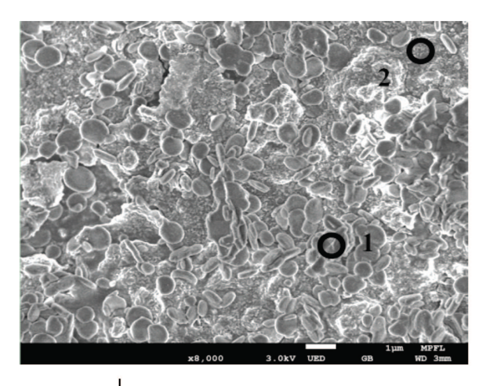
(b) 622~695°C 部位的凝结产物

图 4 K_2SO_4 凝结产物的微观形貌

Fig. 4 SEM micrograph of condensed K_2SO_4

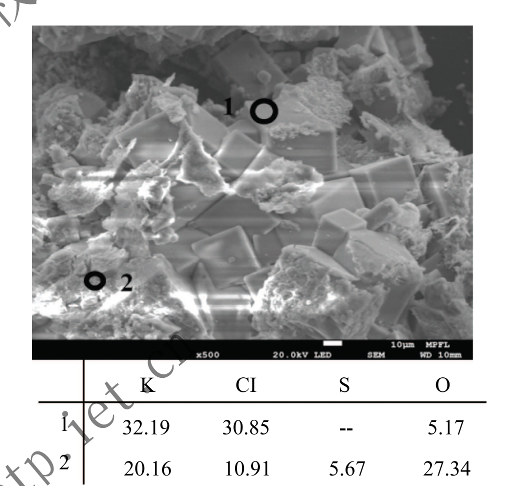
2.2.3 KCl 与 K_2SO_4 混合物凝结产物外观形貌

当 KCl 和 K_2SO_4 按照 1 : 1 的质量比混合时，所得到凝结产物的微观形貌如图 5 所示。根据图 2 可以发现，当两种 K 盐混合时，其凝结温度低于 KCl 的凝结温度，高于 K_2SO_4 的凝结温度。



	K	Cl	S	O
1	21.34	19.45	0.55	42.56
2	13.44	2.57	4.30	33.28

(a) 719~764°C



	K	Cl	S	O
1	32.19	30.85	--	5.17
2	20.16	10.91	5.67	27.34

(b) 605~663°C

图 5 KCl 与 K_2SO_4 混合物凝结产物的 SEM–EDX 分析

Fig. 5 SEM-EDX analysis of condensed K salts mixture

从图 5(a) 为 719~764°C 部位所收集到的凝结产物的微观形貌，可以观察到两种结构的存在，首先是类似于图 3(b) 中的熔融状态的结构，主要是 KCl 的结晶产物。此外还可以观察到部分絮状颗粒的存在，可能是由 K_2SO_4 亚微米颗粒的沉积形成。造成这种现象的主要原因是凝结过程中烟气温度接近 KCl 的熔点，然而远低于 K_2SO_4 的熔点。因此，KCl 蒸气经历了结晶 – 熔融过程，形成熔融结构。而 K_2SO_4 则以亚微米颗粒的形式粘附在管壁上。“异相凝结 – 部分熔融” 和 “均相成核 - 颗粒沉积” 两种机制并存，其中 KCl 主要遵循前者，K_2SO_4 主要遵循后者。Nielsen 等 [16] 利用 MFC (Multifuel Combustor) 实验系统进行丹麦秸秆的燃烧实验，所收集到的凝结产物中也

观察到了多角粒子结构 (含 Cl 较多) 和海绵状结构的亚微米颗粒 (含 S 较多) 两种结构并存的现象。图 5(b) 为 605~663°C 部位的凝结产物，和图 5(a) 相比存在较大差异，因此因此熔融态结构被大孔隙的大颗粒所取代，这主要是由于该部位在实验过程中温度处于 KCl 熔点以下，因此 KCl 在管壁上的凝结主要归因于亚微米颗粒的沉积所致。故 KCl 和主要遵循 “均相成核 – 颗粒沉积” 的沉积机制，而 K_2SO_4 则依然以颗粒的形式沉积。因此存在的烟气与管壁之间的温度梯度要远大于本课题中烟气与管壁间的温度梯度，所以在实际情况中，燃烧高碱金属含量的生物质燃料时，碱金属的凝结现象要更甚于本实验中所观察到的现象。

3 结　论

本文设计了随流程管壁温度逐渐降低的碱金属凝结采样器，选取了 KCl 和 K_2SO_4 两种生物质锅炉积灰初始层中富含的碱金属盐作为研究对象，在空气气氛下对两种碱金属盐及两者的混合物进行了凝结特性的实验研究，得出了以下结论：

1) 根据凝结采样器壁温分布和碱金属的凝结位置，可以得到碱金属的凝结温度，KCl 为 770°C，K_2SO_4 为 745°C，两者混合物为 764°C；

2) 当气流温度在 KCl 熔点附近时，KCl 蒸气的主要凝结机制是 “异相凝结 – 部分熔融”，在较低温度时凝结机制则主要是 “均相成核 – 颗粒沉积”；

3) 本实验中凝结采样器各处温度均处于 K_2SO_4 熔点以下，因此其凝结机制主要是 K_2SO_4 颗粒沉积的沉积。

参 考 文 献

[1] Saidur R, Abdelaziz E A, Demirbas A, et al. A Review on Biomass as a Fuel for Boilers [J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2011, 15(5): 2262–2289

[2] Nieminen M, Veijonen K. Bioenergy Technologies Applied in EU Countries [R]. Finland: VTT Project Report, 2005, 43

[3] LIN Weigang, SONG Wenli. Power Production from Biomass in Denmark [J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2005, 33(6): 650–655

[4] 邓磊, 张涛, 刘银河, 等. 水洗对生物质燃料特性及燃烧特性的影响 [J]. 工程热物理学报, 2010, 31(7): 1239–1242
DENG Lei, ZHANG Tao, LIU Yinhe, et al. Effect of Washing on Fuel Properties and Combustion Characteristics of Biomass [J]. Journal of Engineering Thermophysics, 2010, 31(7): 1239–1242

[5] CHANG J, LEUNG D, WU C Z, et al. A Review on the Energy Production, Consumption, and Prospect of Renewable Energy in China [J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2003, 7(5): 453–468

[6] Jappe F F. Utilizing Biomass and Waste for Power Production—a Decade of Contributing to the Understanding, Interpretation and Analysis of Deposits and Corrosion Products [J]. Fuel, 2005, 84(10): 1277–1294

[7] Demirbas A. Potential Applications of Renewable Energy Sources, Biomass Combustion Problems in Boiler Power Systems and Combustion Related Environmental Issues [J]. Progress in Energy and Combustion Science, 2005, 31(2): 171–192

[8] 别如山, 王庆功, 修太春. 生物质燃烧发电过程中若干问题的探讨 [J]. 工业锅炉, 2009(6): 6–10
BIE Rushan, WANG Qinggong, XIU Taichun. Discussions on Biomass Combustion in the Process of Generating Electricity [J]. Industrial Boiler, 2009(6): 6–10

[9] DENG Lei, ZHANG Tao, CHE Defu. Effect of Water Washing on Fuel Properties, Pyrolysis and Combustion Characteristics, and Ash Fusibility of Biomass [J]. Fuel Processing Technology, 2013, 106(0): 712–720

[10] Grammelis P. Solid Biofuels for Energy [M]. London: Springer-Verlag London Limited, 2011

[11] Jensen P A, Frandsen F J, Hansen J, et al. SEM Investigation of Superheater Deposits from Biomass-Fired Boilers [J]. Energy & Fuels, 2004, 18(2): 378–384

[12] Frandsen F, Hansen J, Jensen P, et al. Deposit Formation and Corrosion in the Air Pre-heater of a Straw-fired Combined Heat and Power Production Boiler [J]. IFRF Combustion Journal, 2002(04): 1–23

[13] Jensen P A, Stenholm M, Hald P. Deposition Investigation in Straw-Fired Boilers [J]. Energy & Fuels, 1997, 11(5): 1048–1055

[14] DENG Lei, CHE Defu. Chemical, Electrochemical and Spectral Characterization of Water Leachates from Biomass [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2012, 51(48): 15710–15719

[15] Baxter L L, Miles T R, Miles Jr T R, et al. The Behavior of Inorganic Material in Biomass-fired Power Boilers: Field and Laboratory Experiences [J]. Fuel Processing Technology, 1998, 54(1–3): 47–78

[16] Nielsen H P, Baxter L L, Sclippab G, et al. Deposition of Potassium Salts on Heat Transfer Surfaces in Straw-fired Boilers: a Pilot-scale Study [J]. Fuel, 2000, 79(2): 131–139

[17] 骆仲泱, 陈晨, 余春江. 生物质直燃发电锅炉受热面沉积和高温腐蚀研究进展 [J]. 燃烧科学与技术, 2014, 20(3): 189–198
LUO Zhongyang, CHEN Chen, YU Chunjiang. Review of Deposition and High-Temperature Corrosion in Biomass-Fired Boilers [J]. Journal of Combustion Science and Technology, 2014, 20(3): 189–198

[18] 徐晓光, 李水清, 熊刚, 等. 烟气中钾含量对锯屑燃烧过程积灰的影响 [J]. 中国电机工程学报, 2009, 29(23): 61–67
XU Xiaoguang, LI Shuiqing, XIONG Gang, et al. Influence of Potassium on Ash Deposition During Sawdust Combustion [J]. Proceedings of the CSEE, 2009, 29(23): 61–67

[19] 张浩. 基于灰成分的生物质结渣特性研究 [D]. 山东大学, 2010
ZHANG Hao. Research of Biomass Slagging Characteristics Based on Ash Composition [D]. Shandong University, 2010

[20] Lapuerta M, Acosta A, Pazo A. Fouling Deposits from Residual Biomass with High Sodium Content in Power Plants [J]. Energy & Fuels, 2015, 29(8): 5007–5017

[21] 王毅斌, 王学斌, 谭厚章, 等. 生物质燃烧过程中碱金属的结晶行为 [J]. 燃烧科学与技术, 2015, 21(5): 435–439
WANG Yibin, WANG Xuebin, TAN Houzhang, et al. Condensation Behaviors of Alkali Salt Vapors in Biomass Combustion [J]. Journal of Combustion Science and Technology, 2015, 21(5): 435–439

[22] 邱朋华, 王文杰, 焦广亮, 等. CO 对碱金属凝结特性影响的试验研究 [J]. 中国电机工程学报, 2010, 30(11): 56–61
QIU Penghua, WANG Wenjie, JIAO Guang-liang, et al. Experimental Research on the Effect of CO on Alkali Metals' Condensation Characteristics [J]. Proceedings of the CSEE, 2010, 30(11): 56–61

[23] 焦广亮. IGCC 系统高温合成气中碱金属凝结特性的试验研究 [D]. 哈尔滨工业大学, 2008
JIAO Guangliang. Experimental Research on Concretion Characteristics of High Temperature Syngas in Integrated Gasification Combined Cycle System [D]. Harbin Institute of Technology, 2008

[24] Baxter L L. Ash Deposition During Biomass and Coal Combustion: a Mechanistic Approach [J]. Biomass and Bioenergy, 1993, 4(2): 85–102

[25] Baxter L L, Miles T R, Miles T, Jr T R M, et al. The Behavior of Inorganic Material in Biomass-fired Power Boilers: Field and Laboratory Experiences [J]. Fuel Processing Technology, 1998, 54(1-3): 47–78

[26] Davidsson K O, Åmand L E, Leckner B, et al. Potassium, Chlorine, and Sulfur in Ash, Particles, Deposits, and Corrosion during Wood Combustion in a Circulating Fluidized-Bed Boiler [J]. Energy & Fuels, 2007, 21(1): 71–81

[27] LI Gengda, LI Shuiqing, Xu Xiaoguang, et al. Dynamic Behavior of Biomass Ash Deposition in a 25 kW One-Dimensional Down-Fired Combustor [J]. Energy & Fuels, 2014, 28(1): 219–227

[28] Valmari T, Lind T, Kauppinen E, et al. Field Study on Ash Behavior During Circulating Fluidized-bed Combustion of Biomass. 2. Ash Deposition and Alkali Vapor Condensation [J]. Energy & Fuels, 1999, 13(2): 390–395